



ABSTRACT EP 0 106 999

L4 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2004 THE THOMSON CORP on STN
AN 1984-076354 [13] WPIX
DNC C1984-032654
TI Copolymer of ethylene and acrylate ester - with defined crystallinity,
glass transition temp. and melt index.
DC A17 G03
IN BRANDSTETT, F; GROPPER, H; HABERKORN, H; ILLERS, K H; RAMSTEINE, F;
SADLOWSKI, J; ZIEGLER, W
PA (BADI) BASF AG
CYC 5
PI DE 3234492 A 19840322 (198413)* 12
EP 106999 A 19840502 (198419) GE <--
R: BE DE FR GB NL
EP 106999 B 19860226 (198609) GE <--
R: BE DE FR GB NL
DE 3362316 G 19860403 (198615)
ADT DE 3234492 A DE 1982-3234492 19820917; EP 106999 A EP 1983-108874 19830908
PRAI DE 1982-3234492 19820917
AB DE 3234492 A UPAB: 19930925

A copolymer contains (a) 100 mols. ethylene, (b) 7.4-14.8 mols. of a 1-8C alkyl (meth)acrylate, and (c) 0-9.5 mols. of another comonomer. The copolymer has 7-20% crystallinity, Tg below -30 deg.C, and melt index (MI) below 60 g/10 mins.

Pref. (b) is 9.2-13.2 mols. of n-butyl acrylate. (c) The amts. is esp. 0.1-9.5 (2-3) mols. MI is partic. 6-60 (8-20) g/10 mins., and the crystallinity is esp. 10-18%. Copolymerisation is at 350-5000 (1500-3000), esp. 2000-2800 bars, and 50-450 (150-350) deg.C, partic. in a single-zone tubular reactor, using radical initiators, e.g. a peroxide, or 10-200 mols. ppm O2 w.r.t. ethylene, and opt. in presence of a mol. wt. regulator, pref. propionaldehyde, generally without a solvent.

Irreversible extension is very low. Uses include melt adhesives, primers, anti-vibration compsns., additives to thermoplasts, to rubbers, to bitumen, and to adhesive and lacquers, and impact absorbers.

0/0

12 **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift:
 26.02.86

51 Int. Cl.: **C 08 F 210/02 // (C08F210/02, 220:12)**

21 Anmeldenummer: **83108874.5**

22 Anmeldetag: **08.09.83**

54 **Copolymerisate des Ethylens mit (Meth)acrylsäurealkylestern.**

30 Priorität: **17.09.82 DE 3234492**

73 Patentinhaber: **BASF Aktiengesellschaft, Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 02.05.84 Patentblatt 84/18

72 Erfinder: **Ziegler, Walter, Dr., Staranweg 15, D-6803 Edingen-Neckarhausen (DE)**
 Erfinder: **Brandstätter, Franz, Dr., Ritterbueschel 45, D-6730 Neustadt (DE)**
 Erfinder: **Gropper, Hans, Dr., Sternstrasse 155, D-6700 Ludwigshafen (DE)**
 Erfinder: **Haberkorn, Herbert, Dr., Oberer Bergelweg 5, D-6718 Gruenstadt (DE)**
 Erfinder: **Illers, Karl Heinz, Dr., Huttenstrasse 20, D-6701 Otterstadt (DE)**
 Erfinder: **Ramsteiner, Faiko, Dr., Leo-Falk-Strasse 4, D-6700 Ludwigshafen (DE)**
 Erfinder: **Sadlowski, Juergen, Dr., Edenkobener Strasse 3, D-6700 Ludwigshafen (DE)**

46 Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
 26.02.86 Patentblatt 86/9

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL

56 Entgegenhaltungen:
US - A - 3 141 870

EP 0 106 999 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Copolymerisate des Ethylens, die auf 100 Mol Ethylen

a) 7,4 bis 14,8 Mol eines C₁- bis C₈-
(Meth)acrylsäurealkylesters und

b) 0 bis 9,5 Mol eines weiteren mit Ethylen
copolymerisierbaren Monomeren einpolymerisiert
enthalten.

Copolymerisate des Ethylens, die Alkylester der
(Meth)acrylsäure einpolymerisiert enthalten, sind
beispielsweise aus der GB-PS 870 480 bekannt.
Diese Produkte enthalten 0,05 bis 1,5 Mol-% eines
Alkylesters der Acrylsäure, sind aber für viele
Anwendungsbereiche bei tieferen Temperaturen
nicht geeignet.

Ähnliches gilt für die Copolymerisate, wie sie in
der GB-PS 900 969 und in der US-PS 2 953 551
beschrieben sind.

Des weiteren sind aus der DE-OS 15 20 734
Ethylen-copolymerisate, die 1 bis 50 Mol-% eines
Alkylesters der Acrylsäure enthalten und eine
Kristallinität von über 50 % haben, bekannt. Diese
Produkte besitzen zwar eine gewisse Elastizität
und eine geringe Löslichkeit in Aceton, die
Reversibilität der Dehnung ist aber
unbefriedigend. Dies trifft auch für die
Copolymerisate zu, die in der DE-OS 18 10 526
beschrieben sind.

Insgesamt gesehen weisen alle zum Stand der
Technik gehörenden Ethylen-

(Meth)acrylsäurealkylester-Copolymerisate eine
für viele Anwendungsbereiche unbefriedigende
reversible Dehnung bei Raumtemperatur auf.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde
Ethylen-(Meth)acrylsäureester-Copolymerisate
mit einer möglichst kleinen irreversiblen Dehnung
herzustellen.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß
dadurch gelöst, daß die Ethylen-
(Meth)acrylsäurealkylester-Copolymerisate einen
kristallinen Anteil von 7 bis 20 %, eine
Glastemperatur unterhalb -30°C und einen
Schmelzindex kleiner als 60 g/10 min aufweisen.

Die Herstellung der Ethylen-
(Meth)acrylsäurealkylester-Copolymerisate kann
nach herkömmlichen üblichen
Hochdruckpolymerisationsverfahren erfolgen
(vgl. Ullmanns Enzyklopädie der Technischen
Chemie, 4. Auflage, Band 19, (1980), Seiten 169
bis 175, Verlag Chemie GmbH, D-6940
Weinheim). Die Copolymerisation des Ethylens
mit dem Ester der (Meth)acrylsäure, ggfs.
zusammen mit anderen mit Ethylen
copolymerisierbaren Monomeren, erfolgt bei
Drücken von 350 bis 5000 bar, vorzugsweise 1500
bis 3000 bar. Bei der Herstellung der
erfindungsgemäßen Copolymerisate des Ethylens
arbeitet man im besonderen bei Drücken von 2000
bis 2800 bar. Die Temperaturen im
Polymerisationssystem liegen zwischen 50 und
450°C, vorzugsweise zwischen 150 und 350°C. Die
Bedingungen im Polymerisationssystem lassen
sich apparativ in sogenannten Rohrreaktoren oder
Autoklaven einstellen. Unter Rohrreaktoren

versteht man rohrförmige Polymerisationsgefäße,
deren Längenausdehnung das über 2000 fache,
bevorzugt 5000 bis 50 000 fache des
Rohrdurchmessers beträgt. Wie üblich, wird ein
Teil der Polymerisationswärme durch Kühlung des
Rohrreaktors mit Wasser von außen abgeführt.
Autoklaven sind Druckgefäße mit einem Längen-
/Durchmesser-Verhältnis von 1 bis ca. 20.
Besonders geeignet für die Herstellung der
erfindungsgemäßen Copolymerisate des Ethylens
sind Rohrreaktoren und hierbei vor allem
Einzonen- bzw. Zweizonen-Rohrreaktoren. Ganz
besonders ist ein Einzonen-Rohrreaktor geeignet.

Die Copolymerisation des Ethylens mit den
Ethern der (Meth)acrylsäure, ggfs. mit anderen
mit Ethylen copolymerisierbaren Monomeren,
erfolgt in Gegenwart radikalischer Initiatoren.
Unter radikalischen Polymerisationsinitiatoren
sollen diejenigen Katalysatoren verstanden
werden, die auch für die Homopolymerisation des
Ethylens unter hohem Druck verwendet werden.
Geeignet ist beispielsweise Sauerstoff,
zweckmäßigerweise in Mengen von 10 bis 200
Mol. ppm, bezogen auf das zu polymerisierende
Ethylen. In Betracht kommen außerdem Peroxide
und andere radikalbildende Verbindungen sowie
Gemische von Peroxiden, die unterschiedliche
Zerfallstemperaturen haben und Hydroperoxide,
vor allem aber auch Mischungen aus Sauerstoff
und Peroxiden und/oder Hydroperoxiden. Als
Beispiele für Peroxide und Hydroperoxide seien
genannt: tert.-Butylperpivalat, di-tert.-
Butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, tert.-
Butylperbenzoat, Dilauroylperoxid und tert.-
Butylperisononanoat. Unter radikalischen
Polymerisationsinitiatoren sollen auch
Verbindungen wie beispielsweise Azo-iso-
Buttersäuredinitril verstanden werden. Man kann
auch Mischungen aus Sauerstoff und einem oder
mehreren Peroxiden verwenden. Besonders
geeignet sind Peroxide, wie di-tert.-Butylperoxid,
tert.-Butylperpivalat und tert.-
Butylperisononanoat.

Das Molekulargewicht des anfallenden
Copolymerisats kann durch die üblichen Regler,
z.B. Kohlenwasserstoffe wie Propan, Propen etc.,
Ketone wie Aceton, Methyläthylketon etc. oder
Aldehyde wie Propionaldehyd, auf den
gewünschten Wert gebracht werden. Besonders
eignet sich hierbei Propionaldehyd.

Die Copolymerisation wird im allgemeinen in
Abwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt.
Die geringen Mengen eines inerten-
Lösungsmittels, wie Benzol, Mineralöle oder
andere inerte Lösungsmittel, in denen die
Polymerisationsinitiatoren gelöst werden, können
gegenüber den anderen Einsatzstoffen
vernachlässigt werden. Wird mit Sauerstoff als
Polymerisationsinitiator gearbeitet, kann jegliches
Lösungsmittel entfallen.

Als Ester der (Meth)acrylsäure kommen Ester
von Alkoholen mit C₁- bis C₈-Kohlenstoffatomen
in Frage. Besonders geeignet sind die Ester der
Acrylsäure mit C₁- bis C₈-Alko-holen. Ganz
besonders zeichnet sich der Ester der Acrylsäure

mit n-Butanol aus.

Es können aber auch Mischungen aus verschiedenen Estern der Acryl- oder Methacrylsäure verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate des Ethylens enthalten 7,4 bis 14,8 Mol, vorzugsweise 9,2 bis 13,2 Mol Ester der (Meth)acrylsäure auf 100 Mol Ethylen einpolymerisiert. Als weitere Comonomere kommen alle mit Ethylen copolymerisierbaren Monomere, insbesondere solche, die monoethylenisch ungesättigt sind, in Frage. Geeignet sind z.B. Vinylcarbonsäureester, insbesondere Vinyl ester von C_1 - bis C_8 -Alkancarbonsäuren; Ester monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren, insbesondere Mono- und Diester der Maleinsäure und Pumasäure; monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, insbesondere Acryl-, Methacryl-, Malein- und Pumasäure; Amide monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, insbesondere Acryl- und Methacrylsäureamid; sowie N-Mono- und N,N-Dialkylamide der Acryl- und Methacrylsäure, monoethylenisch ungesättigte Alkohole, monoethylenisch ungesättigte Ketone, Kohlenmonoxid oder epoxidgruppenhaltige Monomere.

Enthalten die erfindungsgemäßen Copolymerisate des Ethylens neben den Estern der (Meth)acrylsäure noch andere Comonomere, so sind einpolymerisiert auf 100 Mol Ethylen, 7,4 bis 14,8 Mol, vorzugsweise 9,2 bis 13,2 Mol Ester der (Meth)acrylsäure und 0,1 bis 9,5 Mol, vorzugsweise 2 bis 3 Mol eines weiteren mit Ethylen copolymerisierbaren Monomeren.

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate des Ethylens haben Schmelzindices von kleiner als 60 g/10 min, vorzugsweise im Bereich von 6 bis 60 g/10 min, besonders aber im Bereich von 8 bis 20 g/10 min, gemessen nach DIN 53 735 bei 190°C und 2,16 Kp.

Die Kristallinität der erfindungsgemäßen Copolymerisate liegt im Bereich von 7 bis 20 %, vorzugsweise im Bereich von 10 bis 18 %. Die Bestimmung erfolgte dabei mit Hilfe der Röntgenweitwinkelstreuung. Die Röntgenweitwinkel(RWWS)-Diagramme wurden in Transmission in einem mit Quarzmonochromator und Proportionalzählrohr ausgerüsteten Diffraktometer (Philips PW 1050/25) unter Verwendung von Cu-K- α -Strahlung ($\lambda = 0,15418$ nm) in dem Winkelbereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 46^\circ$ (2θ = Beugungswinkel) aufgenommen. Die Zerlegung der RWWS-Diagramme in die diffuse Halostreuung F_d der amorphen Bereiche (Ethylen-n-butylacrylat-Copolymerisat) und in die Kristallstreuung F_c (Polyethylen) erfolgte mit Hilfe eines Kurvenanalysators (DuPont). Die Röntgenkristallinität w_c wurde durch planimetrische Auswertung der RWWS-Diagramme in dem Winkelbereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 33^\circ$ und Anwendung der von Hermans und Weidinger [P.H. Hermans und A. Weidinger, Makromolekulare Chemie, (44 bis 46), (1961), Seite 24] angegebenen Gleichung $w_c = F_c / (F_c + \chi F_d)$ ermittelt, wobei der Faktor χ wie bei reinem

Polyethylen gleich 1 gesetzt wurde.

Bei den erfindungsgemäßen Copolymerisaten liegt die Glasatemperatur unterhalb -30°C. Die Bestimmung der Glasatemperatur wurde dabei nach der DSC-Methode vorgenommen. Dazu wurden die Proben nach gründlicher Vakuumtrocknung zur Befreiung von Restmonomeren im Kalorimeter auf 120°C erwärmt, von 120°C mit 20°C/min auf -120°C abgekühlt. An den auf diese Weise eine einheitliche thermische Vorgeschichte erteilten Proben wurden die Wärmeßußkurven mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 20°C/min aufgenommen. Zur Bestimmung der Glasatemperatur wurde die DSC-Kurve der Schmelze ($> ca. 100^\circ C$) linear zu tieferer Temperatur extrapoliert. Es wird angenommen, daß der Schnittpunkt dieser Basislinie mit der DSC-Kurve das obere Ende des Glasübergangsbereiches und das untere Ende des Schmelzbereiches (Schmelzbeginn) darstellt. Als Glasatemperatur T_g wird wie üblich die Temperatur definiert, bei der die endotherme Wärmeßußstufe ihren halben Wert erreicht hat.

Zur Bestimmung der Restdehnung wurden bei 190°C Prüfkörper gepreßt und anschließend in der Presse mit Wasser auf Raumtemperatur abgekühlt. Als Probenform wurde ein Streifen von 15 mm Breite und 1,5 mm Dicke gewählt. Die Proben wurden mit einer Meßlänge von 50 mm eingespannt und mit einer Geschwindigkeit von $V = 50$ mm/min auf 50 % Verformung gebracht und sofort mit gleicher Geschwindigkeit auf Kraft Null entlastet. Unmittelbar anschließend wurde über die Restdehnung der irreversible Verformungsanteil bestimmt.

Die erfindungsgemäßen Ethylen-(Meth)acrylsäurealkylester-Copolymerisate eignen sich u.a. als Schmelzkleber, Haftvermittler, Antidrönmassen, als Zusatz zu Thermoplasten, Kautschuken, Bitumen, Klebe- und Lacksystemen und als Dämpfungsmassen für mechanische Stöße. Sie besitzen einen nur kleinen Anteil an irreversibler Dehnung.

Herstellung der Ethylen-Copolymerisate

Die Polymerisation des Ethylens mit den C_1 - bis C_8 -(Meth)-acrylsäurealkylestern bzw. eines weiteren mit Ethylen copolymerisierbaren Monomeren erfolgte bei allen Versuchen in einem rohrförmigen Reaktor mit einem Längen-/Durchmesserverhältnis von etwa 14 000. Zur Abführung der Polymerisationswärme wurden die Rohrwände von außen mit Wasser gekühlt.

Beispiel 1

Der Reaktor wurde auf der Eingangsseite kontinuierlich mit einem auf 2600 bar komprimierten Gemisch, bestehend aus 1400 kg/h

Ethylen und 72 l/h n-Butylacrylat beschickt. Durch die Zugabe von 1,50 Mol-ppm/h di-tert.-Butylperoxid (DTBP) in Form einer Kohlenwasserstofflösung nach der Hälfte der Reaktorlänge erreichte das Reaktionsgemisch eine Maximaltemperatur von 250°C. Es fielen 170 kg/h Ethylencopolymerisat an, das auf 100 Mol Ethylen 10,5 Mol n-Butylacrylat enthielt und einen Schmelzindex von 13 g/10 min (gemessen nach DIN 53735 bei 190°C und 2,16 kp) aufwies.

Beispiele 2 bis 5

Die Herstellung der Produkte nach den Beispielen 2 bis 5 erfolgte analog zum Beispiel 1. Die entsprechenden Versuchsparemeter sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 6

Der Reaktor wurde auf der Eingangsseite kontinuierlich mit einem auf 2600 bar komprimierten Gemisch, bestehend aus 1400 kg/h Ethylen, 73,5 l/h n-Butylacrylat und 8,5 l/h Acrylsäure beschickt. Durch die Zugabe von 1,52 Mol-ppm/h di-tert.-Butylperoxid in Form einer Kohlenwasserstofflösung nach der Hälfte der Reaktorlänge erreichte das Reaktionsgemisch eine Maximaltemperatur von 250°C. Es fielen 165 kg/h Ethylencopolymerisat an, das auf 100 Mol Ethylen, 10,9 Mol n-Butylacrylat und 2,4 Mol Acrylsäure enthielt und einen Schmelzindex von 15 g/10 Min (gemessen nach DIN 53375 bei 190°C und 2,16 kp) aufwies.

Vergleichsversuche

Die nicht erfindungsgemäßen Vergleichsversuche A und B wurden analog den Beispielen 1 bis 5 hergestellt. Die Versuchsparemeter sind ebenfalls in der Tabelle 1 enthalten.

Patentanspruch

Copolymerisate des Ethylens, die auf 100 Mol Ethylen

- a) 7,4 bis 14,8 Mol eines C₁- bis C₈-(Meth)acrylsäurealkylesters und
 - b) 0 bis 9,5 Mol eines weiteren mit Ethylen copolymerisierbaren Monomeren
- einpolymerisiert enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß die-Copolymerisate einen kristallinen Anteil von 7 bis 20 % eine Glas-temperatur unterhalb -30° C und einen Schmelzindex kleiner als 60 g/10 min aufweisen.

Claim

Ethylene copolymers containing, as copolymerized units,

- (a) 7,4 to 14,8 moles of an alkyl (meth)acrylate of 1 to 8 carbon atoms, and

- (b) 0 to 9,5 moles of a further monomer which is copolymerizable with ethylene, per 100 moles of ethylene, wherein the copolymers contain 7 to 20% of crystalline constituents, and have a glass temperature of below -30° C and a melt index of less than 60g/10 min.

Revendication

Copolymères de l'éthylène, dans lesquels sont copolymérisées, pour 100 moles d'éthylène,

- a) 7,4 à 14,8 moles d'un (méth)acrylate d'alkyle en C₁ à C₈ et

- b) 0 à 9,5 moles d'un autre monomère copolymérisable avec l'éthylène, caractérisés en ce qu'ils contiennent une fraction cristalline comprise entre 7 et 20 % et possèdent une température de transition vitreuse inférieure à -30° C et un indice de fusion inférieur à 60g/10 mn.

Tabelle 1

Beispiele (erfindungs- gemäß)	Druck (bar)	max. Polym. temperatur (°C)	Initiator- menge (Mol-ppm/h)	Dosierstelle (bez. auf Re- aktorlänge)	Monomeren- dosierung E nBA auf 100 Mol (kg/h) (1/h) Ethylen	Zusammensetzung- (Mol.nBA)	MPI (g/10 min)	Ausstoß (kg/h)
-------------------------------------	----------------	-----------------------------------	------------------------------------	--	--	-------------------------------	-------------------	-------------------

2	2600	250	1,40 DTBP	1/2	1400	75	11,2	21	165
3	2600	250	3,24 "	1/2	1400	89	12,7	45	171
4	2600	233	4,60 TBIN	3/10	1400	72	13,1	11	120
5	2600	252	1,35 DTBP	1/2	1400	91	13,1	30	192

Vergleichs-
versuche

A	2600	250	1,32 DTBP	1/2	1400	45	6,7	5	144
B	2600	250	3,50 "	1/2	1400	120	4,30	200	175

DTBP - di-tert-Butylperoxid
 TBIN - tert.- Butylperisononant
 E - Ethylen
 nBA - n-Butylacrylat

Tabelle 2

Beispiele (erfindungsgem.)	Ester der Acrylsäure auf 100 Mol Ethylen	weitere Co-monomer auf 100 Mol Ethylen	Schmelzindex [g/10min]	Kristallinität [%]	Glastemperatur [°C]	Irreversible Dehnung [%]
Art	[Mol]	Art	[Mol]			
1	n-Butylacrylat	10,5	-	13	-46	9
2	"	11,2	-	11	-48	9
3	"	12,7	-	10	-49	10
4	"	13,1	-	9	-52	9
5	"	13,1	-	9	-52	9
6	"	10,9	Acrylsäure 2,4	12	-41	9
Vergleichsversuche						
A	n-Butylacrylat	6,7	-	5	-43	15
B	"	20,5	-	200	-54	19